

フォントラップ表面分光法 III： シリコン表面に吸着した長鎖アルキル分子の振動スペクトル

(コンボン研*、豊田工大**)

江頭和宏*、寺寄 亨**、近藤 保**

【序】固体表面吸着種の光吸収を超高感度に検出する原理的に新しい手法として、フォントラップ法の開発を進めている[1,2]。これは、高反射率の鏡で構成された光共振器中に閉じ込めた光の定在波を試料と相互作用させ、光吸収の有無による光閉じ込め寿命の変化を計測する手法であり、原理的に光源の強度変動の影響を受けない測定法である。光学的に透明で平坦な固体基板を Fabry-Perot 型共振器中に光軸と垂直に挿入し、反射光が共振器モードに復帰するように精密調整することで、低損失の共振器を維持できるように工夫されている。今回、中赤外領域で透明なシリコン基板上に吸着した長鎖アルキル分子の振動スペクトルを測定し、本手法の評価を行なった。

【実験】(1) 試料の調製：光学的に平坦な Si(100)基板(厚さ 0.6 mm)を基板として用いた。窒素雰囲気下・18 °C で、オクタデシルトリクロロシラン($C_{18}H_{37}SiCl_3$)のメシチレン溶液(濃度 4 mM)中に基板に入れて 1 時間反応させ、オクタデシル鎖($C_{18}H_{37}$)の単分子膜を基板両面に作製した。

(2) 単一モード連続発振レーザーによる測定：実験装置の模式図を図 1 に示す。単一モード Nd:YAG レーザーを励起光源とし、PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate)結晶を非線形媒質とする、中赤外連続発振光パラメトリック発振レーザー(cw IR-OPO)を光源として用いた。この出力光を光音響光学素子(AOM)で強度変調して、フォントラップ共振器(共振器長 20 cm)へ入射し、共振器出力光を InSb 赤外線検出器(PD)で受光した。共振器の光学位相 $\phi_i (= 2\pi m_i d_i / \lambda)$ を独立に制御するために、共振器鏡(M1, M2)を共に円筒状ピエゾ素子(PZT)に搭載し、鏡 M2 の位置を常時掃引しながら鏡 M1 の位置を微調整して、出力光強度が最大となる条件を探し出した。共振器が共鳴条件に達した時点で AOM により入射光を遮断して、指数関数的に減衰する出力光の減衰レートを計測した。試料基板(S)を共

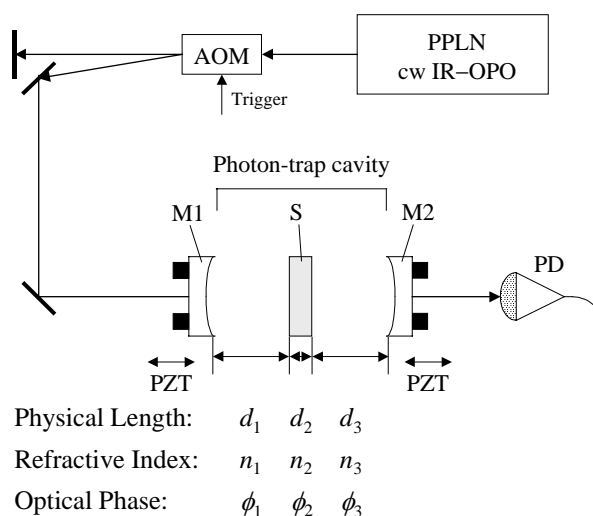


図 1 フォントラップ表面分析装置の模式図

振器の中心に、光軸と垂直に挿入し、反射損失が最小になるように精密調整した。試料基板の有無による減衰レートの差から試料の光吸収量を求め、波長を変えながら測定を繰り返すことで吸収スペクトルを測定した。なお、フォントラップ測定に先立って、試料基板のみを光軸に垂直に置いて干渉フリンジを測定し、各波長におけるシリコン基板の光学位相 ϕ_2 を求めた。

(3) パルスレーザーによる測定：光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザーを励起源、KTP/KTA 結晶を非線形媒質とする OPO/OPA システムを用い、同様の波長領域でフォントラップ測定を行なった。

【結果と考察】(1) 単一モード連続発振レーザーによる測定：シリコン基板の光学位相 ϕ_2 が $\phi_2 = m\pi$ [m ：自然数] (基板厚が半波長の整数倍)の条件と $\phi_2 = (m + 1/2)\pi$ の条件とにおいて測定を行なった結果を図 2 に示す。 $\phi_2 = (m + 1/2)\pi$ の場合には、メチレン基の C-H 対称伸縮振動(2854 cm^{-1} ; 図 2 の A)および C-H 反対称伸縮振動(2924 cm^{-1} ; B)に帰属される 2 つのピーク(幅は約 20 cm^{-1})が観測され、さらにメチル基の C-H 対称伸縮振動(C)およびフェルミ共鳴由来の吸収(D)と考えられる肩構造も見られた。測定の雑音レベルは 5 ppm 程度であり、これから $1/200\text{ ML}$ 程度の被覆率でも測定可能と評価した。一方、 $\phi_2 = m\pi$ ではこれらの吸収が全く見えない。このことは、共振器内の定在波の節がちょうど基板表面にあたり、その結果、吸収体と光との相互作用が無く、光吸収が消失したものと解釈できる[3]。

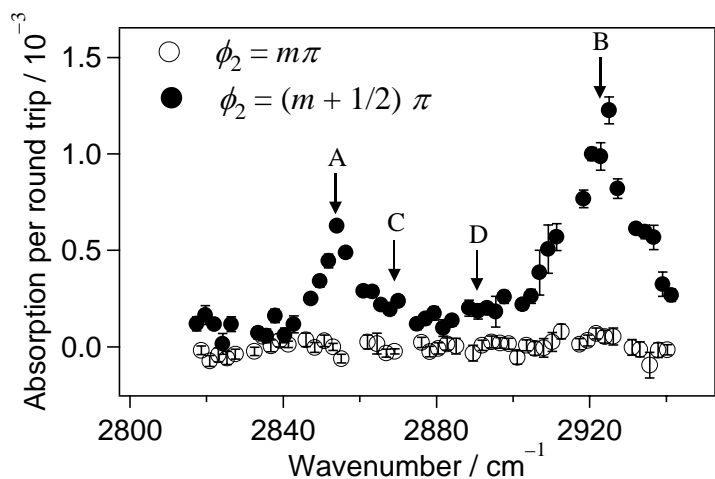


図 2 シリコン表面上オクタデシル鎖の C-H 振動スペクトル

(2) パルスレーザーによる測定：連続光源を用いて $\phi_2 = (m + 1/2)\pi$ の条件で測定した場合と同様の振動スペクトルが得られ、特定波長での吸収消失は観測されなかった。さらに、共振器鏡を piezo 素子で駆動して共振器長を制御しても、減衰波形に変化は現れなかった。これらの結果を連続光源の場合と比較し、 $\phi_2 = m\pi$ での吸収消失現象はコヒーレントな連続光源で共振器内に定在波が形成される場合にのみ起こることが確認された。

[1] 寺寄、江頭、近藤 分子構造総合討論会 2B02 (2004).

[2] A. Terasaki, T. Kondow, and K. Egashira, J. Opt. Soc. Am. B, **22**, 675–686 (2005).

[3] 寺寄、江頭、近藤 本討論会 3B13.